

硅酸盐防腐涂层多尺度改性研究进展

李伟华^{1,2,3}, 李舒婷¹, 付波⁴, 王晓军⁴, 赵利⁴, 郑海兵^{2,3}(1. 华北水利水电大学土木与交通学院, 郑州 450045; 2. 河南省科学院化学研究所, 郑州 450046;
3. 河南省科学院, 郑州 450046; 4. 山东龙泉管业股份有限公司, 山东 淄博 255200)

摘要: 硅酸盐涂层作为一种无机涂料, 具有优异的长期防腐性能、耐热性以及耐候性。与传统的有机涂层相比, 其更加绿色环保, 符合环保涂料发展的新趋势。然而, 纯硅酸盐涂层存在脆性大、易开裂和耐水性差等问题, 限制了其在实际工程中的应用。针对上述问题, 本文综述了不同材料对硅酸盐涂层改性, 各材料均不同程度影响涂层的综合性能。基于空间多尺度理念, 将相关改性材料按宏观、介观和微观3个尺度分类概述。宏观尺度下的改性材料包括硅溶胶、磷酸铝(AlPO_4)、磷酸氢钙(CHP)等无机材料, 以及有机硅化合物、有机聚合物等有机材料; 介观尺度下改性材料则包括 锌 型填料、层状填料及其它金属及其氧化物等微米级改性填料; 微观尺度下改性材料主要为纳米级填料, 如纳米 SiO_2 、纳米石墨基填料等。介绍了不同尺度下改性材料对硅酸盐涂层性能的影响及其改性机制, 最后讨论了不同尺度改性材料在当前研究中的不足之处以及未来的发展趋势。

关键词: 防腐涂层; 硅酸盐涂层; 涂层改性; 多尺度

中图分类号: TG178 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-1018-13

网络出版时间: 2025-02-19



金属腐蚀会引发结构过早劣化失效^[1-2], 尤其在强紫外线、高温、高湿、高含盐量等严酷环境中, 金属的腐蚀会造成巨大的经济损失和潜在的安全和生态问题^[3-4]。腐蚀不可避免, 但采取有效的防腐措施对于延缓金属腐蚀、延长结构使用年限、拓宽金属应用领域具有极其重要的意义^[5]。防腐涂层是解决金属腐蚀问题的有效途径之一^[6-8]。硅酸盐涂层, 作为一种高性能的无机防腐涂料, 主要由碱金属硅酸盐(如硅酸钾、硅酸钠和硅酸锂)为成膜物质, 金属及其氧化物作为主要填料, 少量有机乳液作为助剂。与传统的有机涂层相比, 硅酸盐涂层不仅拥有长期卓越的防腐性、耐热性以及耐候性, 而且其挥发性化合物(VOCs)排放量低, 符合环保涂料的发展新趋势^[9-10]。近年来, 硅酸盐涂层在海上钢结构桥梁、船舶、采油平台等工程防腐领域得到了广泛应用^[11-15]。

尽管纯硅酸盐涂层相比有机涂层具有显著的耐

久性和环保性优势, 但依然存在一些问题^[16-20]: 1) 固化速率慢: 纯硅酸盐涂料的固化过程涉及溶剂(H_2O)的蒸发以及与基材物质、空气中 CO_2 等一系列基础化学反应, 这使得涂层的固化过程相对较慢; 2) 耐水性不足: 由于涂料中硅酸盐溶液内的碱金属离子易溶于水, 在一般条件下固化后会残留少许水溶性碱, 导致涂层整体的耐水性变差; 3) 开裂和粉化: 纯硅酸盐涂层在固化过程中可能会因为粘结力不够, 干燥收缩应力大而导致开裂粉化; 4) 力学性能欠佳: 纯硅酸盐涂层可能在力学性能方面不如一些有机涂料, 如抗冲击性和柔韧性方面。这些限制因素阻碍了硅酸盐涂层在实际工程中的推广和应用, 为了提高硅酸盐涂层的力学性能和防腐性能, 目前已有大量研究围绕硅酸盐涂层改性开展工作^[21-27], 并取得了一定的研究成果和进展。因此, 有必要对硅酸盐涂层改性研究现状进行综述, 以推进其研究进展及实际工程应用。

收稿日期: 2024-10-22。 修订日期: 2024-11-11。

基金项目: 国家自然科学基金(52271355, 52308247); 河南省自然科学基金(242300421187); 河南省科技研发计划联合基金(225200810081)。

第一作者: 李伟华(1971-), 女, 博士, 教授。

通信作者: 郑海兵(1988-), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-10-22. Revised date: 2024-11-11.

First author: LI Weihua (1971-), female, Ph.D., Professor.

E-mail: liweihua1928@163.com

Correspondent author: ZHENG Haibing (1988-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhenghaibing.ln@163.com

基于空间多尺度理念, 本文综述了在宏观、介观和微观尺度上, 现有改性材料及优化策略对硅酸盐涂层性能的影响研究进展。在宏观尺度上, 改性材料包括硅溶胶、磷酸铝(AlPO_4)、磷酸氢钙(CHP)等无机材料, 以及有机硅化合物和有机聚合物等有机材料; 在介观尺度上, 涵盖了“锌”型填料、层状填料及其它金属和其氧化物等微米级改性填料; 在微观尺度上, 重点关注纳米级填料, 如纳米 SiO_2 和纳米石墨烯基填料。本文详细介绍了不同尺度下硅酸盐涂层的改性机制, 探讨了当前不同尺度改性研究的现状及存在的问题, 并展望了硅酸盐涂层的未来发展趋势和研究方向, 为硅酸盐涂层的基础研究和实际应用提供理论依据和方向指导。

1 宏观尺度改性硅酸盐涂层

硅酸盐涂层的宏观尺度改性主要包含无机、有机材料对硅酸盐粘合剂的改性和优化。无机材料主要包括硅溶胶、 AlPO_4 、CHP 等; 有机材料包括: 有机硅丙乳液、硅烷偶联剂、丙烯酸树脂、环氧树脂等。

1.1 硅溶胶改性

硅酸盐涂料的组成可表示为 $\text{M}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 M 通常为 K、Na 或 Li, n 为碱金属硅酸盐的模数, 表示二氧化硅与碱金属氧化物的摩尔数之比。硅溶胶是一种由 SiO_2 的超微细颗粒在水中均匀分散形成的胶体溶液。Bahri 等^[28]发现通过使用硅溶胶提高硅酸钾溶液中模数从而促进原溶液脱水聚合反应, 从而提高涂层固化速率, 制备出更均匀致密的涂层。此外, 溶液中需含有一定含量的碱金属氧化物, 仅含硅溶胶的液体固化后形成的涂层易出现开裂。Yuan 等^[29]研究发现碱金属硅酸盐溶液模数是影响无机硅酸钠涂层性能关键因素之一, 并通过硅溶胶对硅酸钠溶液进行改性得出 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 3.5 的涂层防腐性能最佳。然而, 上述研究者仅讨论了模数在 1.0 至 3.5 之间的硅酸盐涂层, 因为模数过高会导致硅酸盐溶液自固化, 造成长期储存不稳定。目前水性硅酸盐富锌涂料多数采用较高模数的硅酸盐溶液。Goodarzi 等^[30]通过电化学阻抗谱和腐蚀电位测定, 研究了无机硅酸钾富锌涂层在 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 摩尔比 3.1~5.0 范围内对涂层电化学行为的影响, 结果表明硅溶胶改性得到高模数硅酸盐涂层具有更好的防腐性能。Cheng 等^[31]通过核磁共振和电化学阻抗测定, 研究了 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 摩尔比在 5.0~6.0 范围内无机硅酸钾涂层的结构和防腐性能,

发现涂层的聚合程度在一定程度上反应了其防腐性能。硅酸盐涂层的聚合程度可以通过 SiO_4 四面体的桥接氧原子 n 来定义, 根据 Englhardt 命名法, 用 Q^n ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) 表示^[32]。其中, Q^1 为末端基团, Q^2 为配对或桥接基团, Q^3 为链分支位点, Q^4 为完全交联基团, 四面体可以通过共享桥接氧原子形成链、片, 甚至最复杂的笼状基团^[33](图 1)。Cheng 等^[31]使用硅溶胶将硅酸钾溶液模数提高至 5:1, 制备了无机硅酸钾富锌涂层, 并通过核磁共振测定发现, 改性后的涂层结构中存在较多稳定的硅酸盐结构 Q^3 、 Q^4 , 表现出更优异防腐性能。

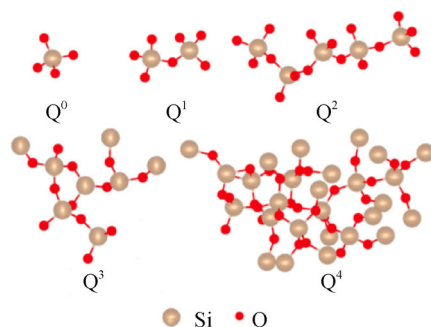
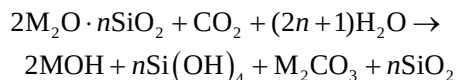


图 1 SiO_4 四面体结构示意图^[16]

Fig. 1 Schematic Q_n structure of SiO_4 tetrahedrons^[16]

1.2 无机酸化合物改性

硅酸盐溶液中含有硅醇基团($-\text{Si}-\text{OH}-$)和硅氧烷桥($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)等功能基团。在溶液交联固化反应过程中, 随着水分子的挥发, 硅醇基团逐渐聚合, 形成硅氧烷桥^[16]。研究表明, CO_2 通过在硅酸盐溶液中形成 H_2CO_3 , 可以有效固化碱金属硅酸盐涂层^[34], 如式(1)所示, 其中 M 为碱金属阳离子(K^+ 、 Na^+ 或 Li^+), $n\text{Si}(\text{OH})_4$ 为硅醇基团。



无机酸化合物通过释放 H^+ , 在硅酸盐溶液中消耗 MOH, 增加硅醇基团, 这一机制已广泛应用于碱硅酸盐溶液的固化^[35-36]。Li 等^[37]以透明硅酸钾为粘合剂, AlPO_4 为固化剂, 并以高太阳反射率的二氧化钛为唯一的颜料和填料, 制备的新型高太阳反射率涂层, 其粘结强度达到国家标准要求且耐水性远远超过国家标准的要求。 AlPO_4 作为酸性盐, 与水和硅酸钾接触后释放 H^+ , 提高了硅酸钾涂层的聚合程度, 从而增强了涂层的粘结强度和耐水性。若固化剂如 HCl 溶液释放的 H^+ 过快, 硅酸盐溶液可能瞬间沉淀, 影响涂料的制备。相反, H^+ 释放量较小的固化剂又无法满足固化要求。Du 等^[16]研究中采

用了 CHP 作为硅酸钾溶液的新型固化剂, 结果表明添加 CHP 不仅有助于提高硅酸钾涂层的聚合程度, 还显著增强了涂层的粘结强度和硬度, 且涂层的低频阻抗明显高于加入 AlPO_4 固化的参考涂层, 提升幅度达到 3 个数量级。这种优异性能归功于 CHP 在水中的微溶性质, 使其能以适当的速率释放 H^+ , 从而满足硅酸盐涂层固化过程中对 H^+ 的需求。

1.3 有机硅化合物改性

碱金属硅酸盐溶液模数是影响硅酸盐涂层性能关键因素^[28]。当模数较低时, 涂层的力学性能及防水性能较差; 而模数较高时, 尽管涂层性能有所提高, 但会导致基料不稳定、储存期短和涂层易开裂等问题^[38]。通过对硅酸盐溶液改性以提高其稳定性, 可以获得高模数且性能优异的自固化硅酸盐涂层。有机硅化合物是一类含有硅氧键(Si—O)和硅碳键(Si—C)的化合物, 具有由硅原子和氧原子交错组成的支架结构, 硅原子通过其剩余的价键与有机端基相连。其特殊的分子结构赋予了许多独特性质, 如耐高温、耐候性、难燃、憎水、以及无毒无味。此外, 这些化合物与硅酸盐材料具有良好的化学相容性, 能够通过化学反应形成稳定的复合材料^[38–40], 从而使涂层在多孔基材上均匀分布, 避免相分离现象^[40], 这些优点使有机硅化合物成为硅酸盐溶液常用的有机改性剂之一。

有机硅-丙乳液是有机硅氧烷与丙烯酸类单体相结合的有机大分子结构, 它兼具了有机硅丙烯酸类树脂的优点, 战兴晓等^[41]研究发现掺杂有机硅-丙乳液显著提高了无机硅酸钾涂层与基材的附着力及防腐性能。有机-硅丙乳液在水解过程中生成— Si—OH —基团, 与硅酸盐水解产生的硅醇基团发生脱水缩合反应, 形成稳定的— Si—O—Si— 网络结构。此外, 丙烯类树脂的引入提高了涂层的柔韧性,

有机硅的引入则降低了涂层表面能, 增强了其疏水性^[42–43]。Gao 等^[44]通过分子动力学模拟发现, 有机硅氧烷(KH-570)分子链改性的硅酸盐富锌涂层/铁的界面能显著提高, 进一步表明有机硅分子链改性能够增强涂层与基材的附着力(图 2)。除有机硅-丙乳液, 有机硅烷类材料也是常用的硅酸盐涂层改性剂, 其分子结构中的非极性基团赋予了硅酸盐涂层疏水功能, Li 等^[22]通过将硅酸钠溶液加入到双尺度 SiO_2 和 ZnO 颗粒分散介质, 基于化学气相沉积法, 使用全氟癸基三乙氧基硅烷对涂层进行疏水改性, 成功构筑了全化学键合的硅酸盐超疏水涂层体系。研究表明, 超疏水表面在全 pH 值范围内及紫外线照射 24 h 后, 仍保持优异的不润湿性, 具有卓越的机械稳定性、耐化学性和耐老化性能(图 3a)。冯靖航等^[45]以硅酸锂为粘合剂、双尺度 TiO_2 颗粒为填料、全氟癸基三乙氧基硅烷为疏水改性剂, 采用喷涂法制备了室温自固化的硅酸盐超疏水涂层, 同时具备自清洁和光催化降解性能(图 3c)。有机硅改性硅酸盐涂层凭借其卓越的耐热性、防腐性和抗氧化特性, 广泛应用于高温防护、海洋工程和建筑行业等多个工业防腐领域, 近年来在电子行业也展现出广阔的应用前景。Liu 等^[24]利用 3-巯基丙基三甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷在锂金属表面成功制备出杂化硅酸锂密封涂层(图 3b), 显著提高了锂金属电池(包括 Li—LiFePO_4 和 Li—S 电池)的使用寿命。这项工作提供了一种简便而有效的方法来稳定高性能锂电池的锂金属阳极, 展现了硅酸盐涂层在电池技术中的巨大应用潜力。

1.4 有机聚合物改性

硅酸盐涂料在脱水缩聚过程中表现出较大的脆性, 且附着力随着膜厚的增加而降低, 导致涂层容易开裂甚至大面积脱落。因此, 常用的方法是在合

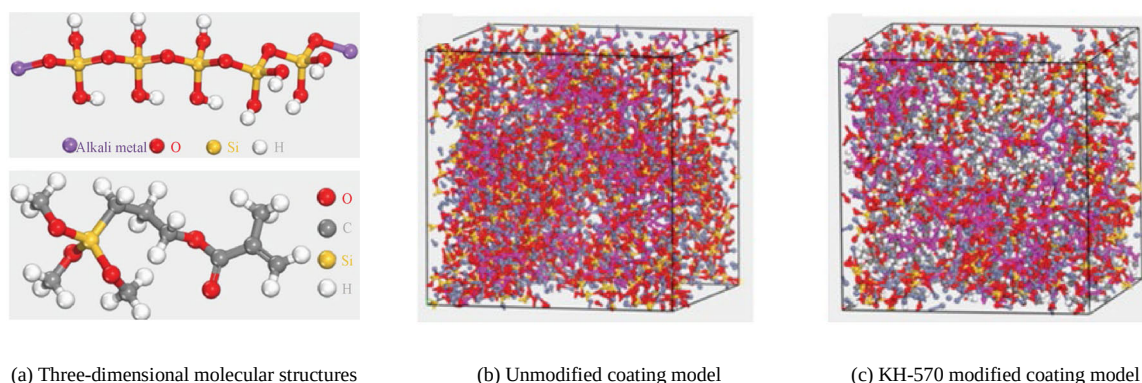


图 2 KH-570 改性硅酸盐涂层分子动力学模拟模型^[44]

Fig. 2 Molecular dynamics simulation model of KH-570 modified silicate coating^[44]

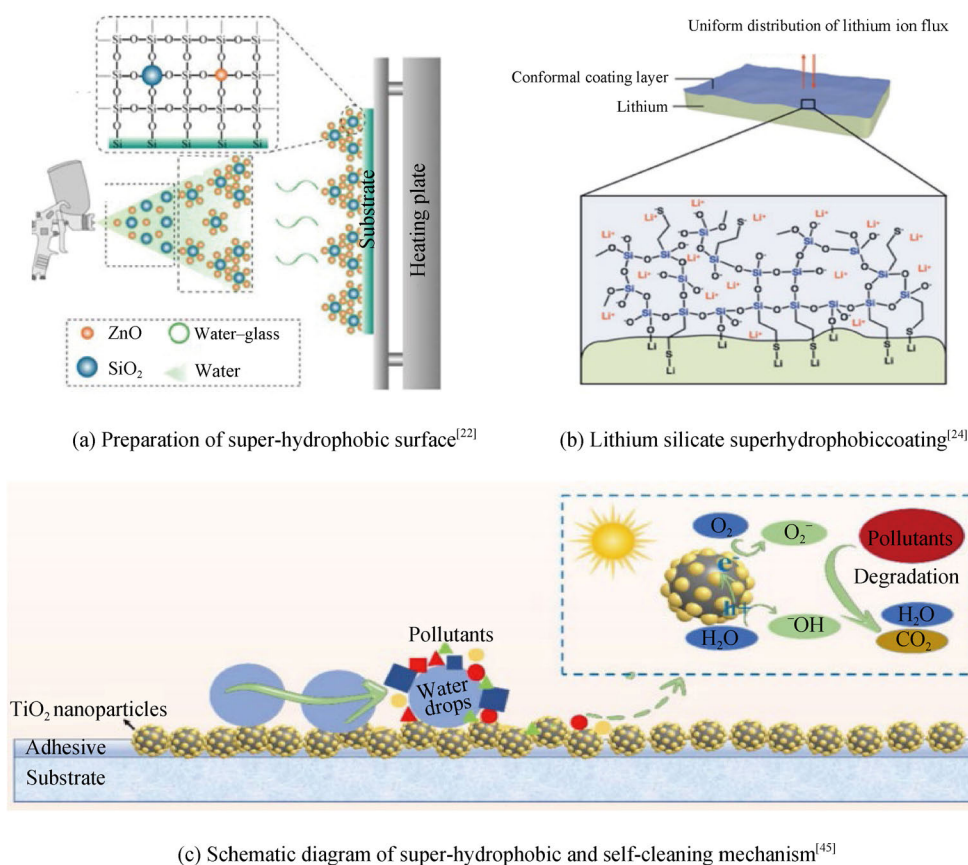


图 3 有机硅化合物改性硅酸盐涂层结构示意图

Fig. 3 Structure diagram of organosilicon compound modified silicate coating

成阶段向硅酸盐水溶液中加入柔性聚合物改性剂,以提高硅酸盐的交联度和涂层内链段的柔韧性^[46]。有机树脂类材料,如丙烯酸树脂、环氧树脂和聚氨酯等,是较为传统的硅酸盐涂料有机聚合物改性剂^[13, 17, 21, 47]。李文政等^[47]使用高弹性苯乙烯-丙烯酸酯树脂乳液作为钠水玻璃溶液的改性剂,成功制备了均匀致密且更具柔韧性的硅酸盐涂层。这主要归因于丙烯酸酯树脂通过引入官能团(如羟基、羧基)与硅酸盐溶液中的硅醇基团反应,形成稳定的 Si—O—C 键合,从而提高涂层的附着力和柔韧性。除丙烯酸树脂外,环氧树脂也展现出良好的柔韧性和优异的防腐性能,其高渗透性可弥补硅酸盐涂层的多孔性缺陷。**Wang** 等^[21]采用环氧树脂对硅酸钾粘合剂进行改性,降低了涂层的脆性,并提高了耐水性和防腐性能。然而,使用环氧树脂时通常需要添加有机溶剂,这可能导致涂层在生产和服役期间释放 VOCs,对环境和人类健康造成负面影响。作为替代材料,聚氨酯树脂因其优越的柔韧性和耐磨性被认为是一个有潜力的选择。聚氨酯的固化速率比环氧树脂快,且具有更强的抗紫

外线能力,更为绿色环保。**Yuan** 等^[13]使用水性聚氨酯对硅酸盐富锌涂层进行改性,发现聚氨酯与硅酸盐形成互穿网络,显著提高了涂层的耐水性和防腐性能,同时涂层可以满足 250 °C 的耐温要求。此外,丁苯乳液、聚乙烯醇和聚脲等有机聚合物也可用于硅酸盐涂层改性^[17, 48-49]。**Cheng** 等^[17]以硅酸钾为粘合剂,丁苯乳液为改性剂,制备了无机硅酸钾富锌涂层,发现丁苯乳液促进了聚合物对孔隙的填充,提高了涂层的交联程度和柔韧性。通过有机聚合物对硅酸盐涂层进行改性,可以有效提升涂层的柔韧性、耐水性和抗渗性,增强其综合性能。然而,由于有机化合物易受到风化作用的影响,环氧树脂等材料在恶劣环境下容易变质,涂层附着力逐渐减弱^[50]。此外,在金属设备的涂层及其服役过程中,VOCs 的释放可能对环境 and 人体健康造成危害。

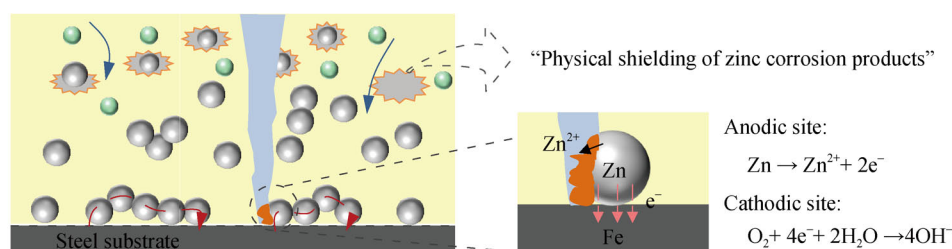
2 介观尺度改性硅酸盐涂层

硅酸盐涂层的介观尺度改性主要采用微米级填料,包括“锌”型填料、层状结构填料和其它金属及

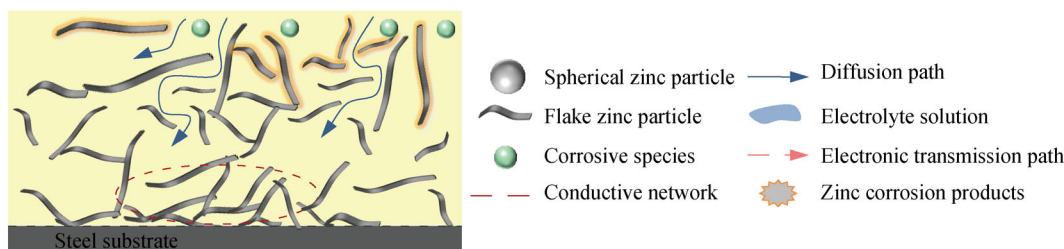
其氧化物填料。其中,“锌”型填料包括锌粉、氧化锌以及硅酸锌;层状结构填料包括云母粉、二维过渡金属碳化物($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)和双层氢氧化物(LDHs);其它金属及其氧化物填料包括铝粉、锌铝合金粉末、云母氧化铁、钛(Ti)及钛氧化物(TiO_2)等。

2.1 “锌”型填料改性

2.1.1 锌粉 锌粉是硅酸盐涂层中最常见的防腐填料,其对金属基材的保护作用主要包括:电化学保护和物理屏蔽^[51]。当腐蚀介质渗透至涂层内部时,锌粉与铁构成原电池体系,锌粉作为牺牲阳极,为金属基材提供电化学保护;随着腐蚀介质的侵入,锌粉与之反应生成不溶沉淀物,如 $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4\cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等^[52]。这些锌腐蚀产物能有效填充涂层内部孔隙,阻止腐蚀介质进一步扩散,从而发挥物理屏蔽作用(图 4a)。



(a) Schematic diagram of physical shielding effect of zinc powder



(b) Schematic diagram of the "labyrinth effect" structure of zinc flakes

图 4 硅酸盐富锌涂层防腐机制

Fig. 4 Corrosion protection mechanism of silicate zinc-rich coating

优化锌粉填料的几何形状是提升涂层防腐性能的有效手段。相比球状锌粉,片状锌具有更大的比表面积,能够提供更好的电接触,从而在相同防护性能的情况下减少锌粉的用量^[56]。Kalendová 等^[57–58]的研究显示,使用片状锌粉改性硅酸盐涂层的自腐蚀电流密度低于球状锌粉涂层,表明其腐蚀速率更低。此外,片状锌在涂层中形成“迷宫效应”能够延长腐蚀介质的扩散路径,从而提高涂层的防腐性能(图 4b)^[59]。尽管片状锌粉能有效提升涂层的防腐性能,但其表面能高、分散性差的问题可能会导致涂层的综合防护性能下降^[60–61]。

2.1.2 氧化锌 相较于锌粉,氧化锌更为环保且

此外,锌粉与硅酸盐粘合剂在固化过程中能够与金属基材表面的金属离子形成化学键合,生成硅酸锌铁络合物,从而提高涂层的附着力^[53]。Chen 等^[12]研究表明,相较于空白组涂层,使用锌粉改性的硅酸盐涂层的粘接强度和抗冲击性能分别高达 2.43 MPa 和 50 kg·cm。此外,电化学测试结果表明,改性后涂层的电阻(R_c)、电荷转移电阻(R_{ct})和极化电阻(R_p)分别为 23 578、 3.542×10^5 和 $2.911 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,具有优异的耐腐蚀性。市场上最常用的锌填料为球状锌,但由于其形状限制,球状锌颗粒之间的接触较弱,导电率低,因此要实现良好的电化学保护,需在干膜中使用高达 80%(质量分数)的锌颗粒^[51, 54–55]。然而,锌含量过高会削弱涂层的附着力和力学性能^[51],并且焊接过程中产生的粉尘对工人健康有害。

价格低廉,能够吸收紫外线,提高涂层的耐候性^[62]。在高温环境下,氧化锌能为硅酸盐提供良好的热稳定性^[63–64]。此外,氧化锌能与硅酸盐涂层发生化学键合,具体包括:1) 氧化锌中的锌离子可以与硅酸盐中的硅酸根离子形成离子键,提高涂层的内部聚合程度;2) 氧化锌表面的羟基与基材表面的羟基或金属离子形成共价键,增强涂层与基材之间的化学结合,提高涂层的附着力;3) 氧化锌表面的羟基与硅酸盐中的极性基团形成氢键,提高涂层的稳定性和耐水性。此外,氧化锌还可改善涂层的光学性能。Mikhailov 等^[25]采用氧化锌颜料改性无机硅酸锂涂层作为航天器反射热控涂层,研究发现,改性后涂

层在电子辐射下表现出更好的漫反射光谱性能和太阳能吸收率, 具有更优异的耐辐射性。

2.1.3 硅酸锌 硅酸锌是一种由硅、氧和锌组成的白色粉末, 其特殊的四面体结构可与碱金属硅酸盐结合, 在金属表面形成致密的稳定薄膜, 从而降低水分和其他离子的渗透率^[65]。Xu 等^[66]研究表明, 通过将硅酸锌粉末添加至硅酸钾溶液中, 可显著改善硅酸盐涂层的粘结强度、抗冲击性和防腐性。此外, 在富锌涂料中用硅酸锌粉代替部分锌粉可以降低成本^[67], 且其发光特性可在涂层受损时发出警告信号, 提醒维护人员及时进行修复^[68-69]。这一智能响应机制对于提高涂层的耐久性并减少维护成本具有重要意义。

2.2 层状结构填料改性

云母粉、二维层压材料($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)以及层状双氢氧化物(LDHs)等层状结构填料能够形成物理屏障, 减缓腐蚀介质向基材的渗透, 从而提高涂层的防护性能(图 5)^[70]。云母粉 $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$ 是一种天然矿物, 具有优良的耐高温性能、稳定的物理化学性能以及韧性^[71]。云母粉填料能够显著提升涂层的机械强度、韧性、附着力、耐候性以及防腐性能^[72-74]。Chen 等^[12]研究表明, 使用云母粉改性硅酸盐富锌防腐涂层, 改性涂层在物理、机械和防腐性能上表现优异, 且在 365°C 时展现出良好的耐热性。

由于云母粉与锌粉不发生反应, 因此不会降低锌粉填料的有效性或阴极保护性能。相较于传统的云母粉填料, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是一种新型二维层压材料^[75], 因其独特的化学和物理性质, 以及外层 M 层丰富的官能团(F、O、OH 等), 近年来已成为新型防腐填料^[76-78]。Guan 等^[79]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 引入硅酸盐涂层, 研究表明含 1.6%(质量分数) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的涂层具有最佳的防腐性能。这可能是由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 较大的比表面积和良好的化学稳定性, 其表面附着大量的羟基和其他含氧官能团, 可以与硅酸钾中的羟基形成键合, 提供丰富的结合位点。因此, 将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 嵌入硅酸盐涂层中形成网络结构, 不仅有效提高了涂层的结构关联程度, 还能延长和阻断腐蚀物质的扩散路径, 显著提升涂层的防腐性能。此外, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 良好的导电性在富锌涂层中增加锌颗粒之间与金属基体之间的电子传输通道, 从而增强锌填料的电化学保护性能, 在相同的防护性能下有效减少富锌涂层中锌粉的用量。为了解决传统硅酸盐富锌填料分散性差以及锌粉含量高导致的沉积问题, Zhou 等^[80]采用水热合成

法制备了钼酸盐插层水滑石片状锌层双氢氧化物($\text{ZnAl-NO}_3/\text{LDH}$), 并通过硅烷偶联剂(KH-560)对其改性($\text{K-ZnAl-NO}_3/\text{LDH}$), 成功制备出 $\text{K-ZnAl-NO}_3/\text{LDH}$ 改性硅酸盐涂层。研究表明, 改性后硅酸盐涂层在附着力和防腐性能上均有所增强。 $\text{ZnAl-NO}_3/\text{LDH}$ 离子交换能力使其在腐蚀介质侵入涂层时, 能够通过离子交换机制释放缓蚀剂, 从而减缓基材的腐蚀速率, 提高涂层的阻隔性能和防腐性能(图 6)。此外, $\text{ZnAl-NO}_3/\text{LDH}$ 的引入增强了硅酸盐涂层对氯离子浓度的敏感性, 调节了涂层的性能, 提升了其自响应特性。这为 $\text{ZnAl-NO}_3/\text{LDH}$ 改性硅酸盐涂层在自响应智能涂层技术的发展提供了新的思路和材料基础。

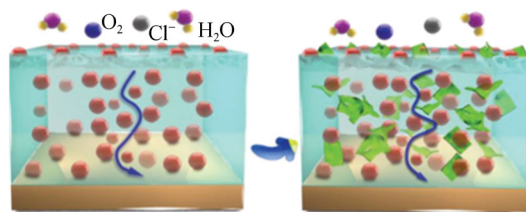


图 5 层状结构填料在涂层中物理屏障作用示意图^[81]
Fig. 5 Schematic diagram of the physical barrier effect of layered filler in the coating structure^[81]

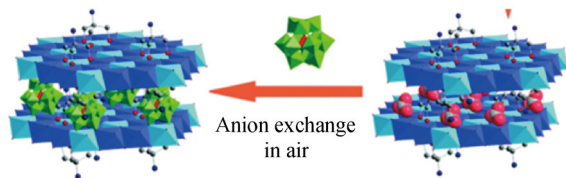


图 6 LDH 阴离子交换法原理图^[82]
Fig. 6 Schematic diagram of anion exchange method of double layer hydroxide (LDH)^[82]

2.3 其它金属及其氧化物填料改性

2.3.1 铝粉/锌铝粉 除了锌粉, 铝粉和锌铝合金粉等高反应活性金属粉末也可用作涂料得改性剂。对于硅酸盐涂层, 铝粉发挥填充、物理屏障、阴极保护三重作用, 其表面存在的羟基能与碱金属硅酸盐反应, 生成不溶性硅酸盐, 从而形成致密的保护膜。Xu 等^[83]采用铝粉改性的自固化水性氧化锌-硅酸钾涂层的研究表明, 随着铝粉的加入, 涂层的粘接强度、抗冲击性能、耐碱性能和防腐性能均有所提高。这主要是由于铝粉与硅酸盐反应生成硅酸铝, 其网状结构增强了硅酸盐涂层的粘接强度和抗冲击性能, 同时提升了涂层的阴极保护作用。近期, Chen 等^[84]对硅酸锌-硅酸钾涂层进行铝粉改性, 使钢筋表

面形成阴极保护,从根本上阻止了侵蚀介质的渗透,显著提高了蒸压加气混凝土(AAC)板内钢筋的防腐性能,且涂层具备足够的耐热性以适应 AAC 制备工艺。Hoang 等^[27]使用片状锌铝合金粉末部分代替球状锌粉,对硅酸盐涂层进行改性处理。研究结果表明,5%(质量分数)片状锌铝合金粉末颜料提高了硅酸盐富锌涂层的耐蚀性,延长了阴极保护时间。片状锌铝合金通过物理屏障和阴极保护作用,有效延缓并阻止腐蚀介质到达金属基材表面,从而实现金属结构的长期有效保护。

2.3.2 云母氧化铁 云母氧化铁(MIO)是一种灰黑色片状结晶结构的天然矿石,主要成分为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,具有稳定的化学性质。MIO 的片状结构能在硅酸盐基体中形成有效的屏障,增强涂层的抗渗透性和防腐蚀性能^[85]。Zhao 等^[86]在硅酸盐溶液中加入锌粉和 MIO 制备的复合涂料表明,随着 MIO 添加量的增加,熔点频率随浸泡时间的波动减弱,表明该方法可有效评估无机防腐涂料在海水中的耐蚀性。此外,他们通过分析断点频率与缺陷的关系,提出了不同云母氧化铁含量涂层在不同腐蚀介质中的渗透模型。Qi 等^[14]同样采用 MIO 改性硅酸盐涂层,研究改性后涂层在 3.5% NaCl 溶液中电化学腐蚀性能的影响。结果表明,改性涂层的附着力、硬度和抗冲击性等力学性能均满足船用防腐涂料的应用要求,防腐性能亦有所增强。尽管 MIO 的片状结构增强了涂层的物理屏障作用,但传统的球磨生产工艺可能会破坏其片状结构和粒度,进而减弱防腐效果。因此,制备 MIO 需严格控制生产工艺和粒度分布,以确保涂层的最佳性能。

2.3.3 钛及二氧化钛 TiO_2 因其低廉的价格、毒性低、高化学稳定性和强光催化活性,已广泛应用于防腐填料^[73, 87]。同时, TiO_2 表面丰富的羟基活性基团可与硅酸盐粘合剂产生化学键合,提高涂层的耐候性和防腐蚀性能^[88]。冯靖航^[45]使用微纳级 TiO_2 颗粒改性硅酸盐涂层,采用硅烷为疏水改性剂,通过喷涂法制备硅酸盐超疏水涂层,同时具备自清洁功能。Ti 作为高活性金属粉末,其表面羟基基团能够与硅酸盐粘合剂能形成化学键合,构建网络结构,减少涂层内部的微小间隙,提高涂层对介质渗透的阻力,进而延长涂层的使用寿命。此外, Ti 粉与硅酸盐形成化学键合能够有效避免涂层在高温固化过程中的起泡现象^[89]。Du 等^[90]研究了 SiO_2 、 TiO_2 和 Ti 3 种填料改性硅酸盐涂层,探究了它们在高温固化过程中的消泡机制差异。结果表明,添加 Ti 填料

可以最大程度提高涂层的抗发泡性能,因为溶解的 Ti^{4+} 能减少硅酸盐中 —Si—OH— 基团的数量, 30% (质量分数)Ti 改性的硅酸钾涂层展现出了最佳的消泡性能。然而,与其他填料相比, Ti 和 TiO_2 的价格通常较高,这可能会增加涂层的成本。

3 微观尺度改性硅酸盐涂层

硅酸盐涂层的微观尺度改性主要依赖于纳米材料的引入,包括纳米 SiO_2 、石墨烯等。

3.1 纳米 SiO_2 填料改性

纳米 SiO_2 作为一种无机材料,具有优异的力学性能,如硬度和耐磨性等,同时在高温展现出高强度、高韧性和高稳定性。此外,纳米 SiO_2 无毒、无味且无污染,使其成为涂层领域的常用填料。在硅酸盐涂层中,纳米 SiO_2 不仅能提升涂层耐候性和耐磨性,还能填充硅酸盐网络的孔隙,保持涂层固化后的均匀性与连续性,从而增强其防腐性能。Bahri 等^[28]研究发现,使用纳米 SiO_2 改性铝合金表面的硅酸盐涂层时,当 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 摩尔比为 2.33:1.00 时,涂层的连续性、均匀性及防腐性能达到最佳。此外,添加纳米 SiO_2 还可降低硅酸盐涂层的太阳能吸收率,提高其光学性能。Mikhailov 等^[25]的研究表明,添加纳米 SiO_2 后,氧化锌-硅酸锂热控涂层的抗辐射能力显著增强,且在模拟全光谱电子照射下,涂层光学性能的退化程度明显降低。

3.2 纳米石墨烯基填料改性

石墨烯基填料因其具备良好的机械稳定性、热稳定性、低化学反应性以及优异的导电性和阻隔性^[91–92],因此在防腐涂料的制备中受到广泛关注。在无机硅酸涂层中,石墨烯(Gr)的二维层状结构通过层层叠加和交错排列,形成复杂的网络屏蔽结构,有效抑制腐蚀介质的渗透和扩散,提高涂层的物理阻隔性(图 7)^[93]。同时,石墨烯的良好化学稳定性确保了涂层在恶劣环境下的性能保持。Cheng 等^[94]研究了石墨烯纳米片对水性硅酸盐富锌涂料防腐性能的影响,结果表明,石墨烯的导电性提升了改性后涂层的有效锌含量和阴极保护性能。为了充分利用石墨烯基材料的阻隔效应和导电性能,并解决其在涂层中的规则排列问题,Zhao 等^[26]通过 KOH 对氧化石墨烯(GO)进行修饰,得到了边缘吸附 K^+ 的还原氧化石墨烯(rGOK^+),实现了 rGOK^+ 在硅酸盐富锌涂层中的规则排列。研究表明,在减少 30% 锌粉用量的前提下,掺入 rGOK^+ 硅酸盐富锌涂层在 32 d 内展现出优于未改性涂层的防腐性能。这主要

归因于有序排列的 $rGOK^+$ 为涂层提供了更好的阻隔性能, 同时提高了涂层的导电性。此外, 通过将纳米粒子或聚合物负载到石墨烯上, 可以实现协同效应, 从而显著提升涂层的耐磨性和防腐性, 同时赋予涂层多重功能性^[81]。Liu 等^[95]制备纳米 ZnO/Gr 复合材料, 并将其添加到无机硅酸钾富锌涂层中, 得到改性硅酸钾富锌防腐涂层, 用于钢基体表面的保护。研究表明, 纳米 ZnO/Gr 不仅填充了锌粉颗粒间的空隙, 促进了电子转移, 还提高了锌粉的利用率, 从而增强了涂层的防腐性能。张圣楠等^[96]采用原位聚合法制备了石墨烯/聚苯胺(Gr/PANI)复合物, 研究了(Gr/PANI)对水性硅酸钾富锌防腐涂层性能的影响。实验结果显示, 当锌粉与基料质量比为 1:1 且(Gr/PANI)添加量为 2%(质量分数)时, 涂层的附着力为 1 级, 硬度为 5H, 且防腐性能最优。Gr/PANI 不仅提升了涂层的防腐性能和力学性能, 还能提高

锌粉的有效利用率, 从而降低锌粉的使用量。

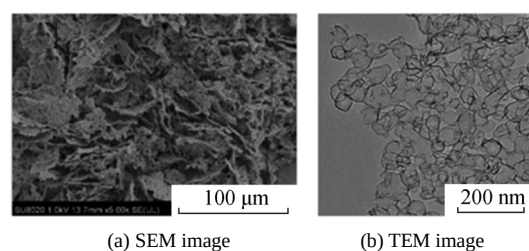


图 7 纳米石墨烯片微观表征^[95]

Fig. 7 Microscopic characterization of nano-graphene^[95]

4 结论与展望

综上所述, 硅酸盐涂层因其优异的耐候性、防腐性和环保性, 广泛应用于航空航天、建筑以及电子设备等领域。近年来的研究主要集中在通过不同尺度的材料改性提升其综合性能, 改性策略涵盖宏观、介观和微观尺度(图 8):

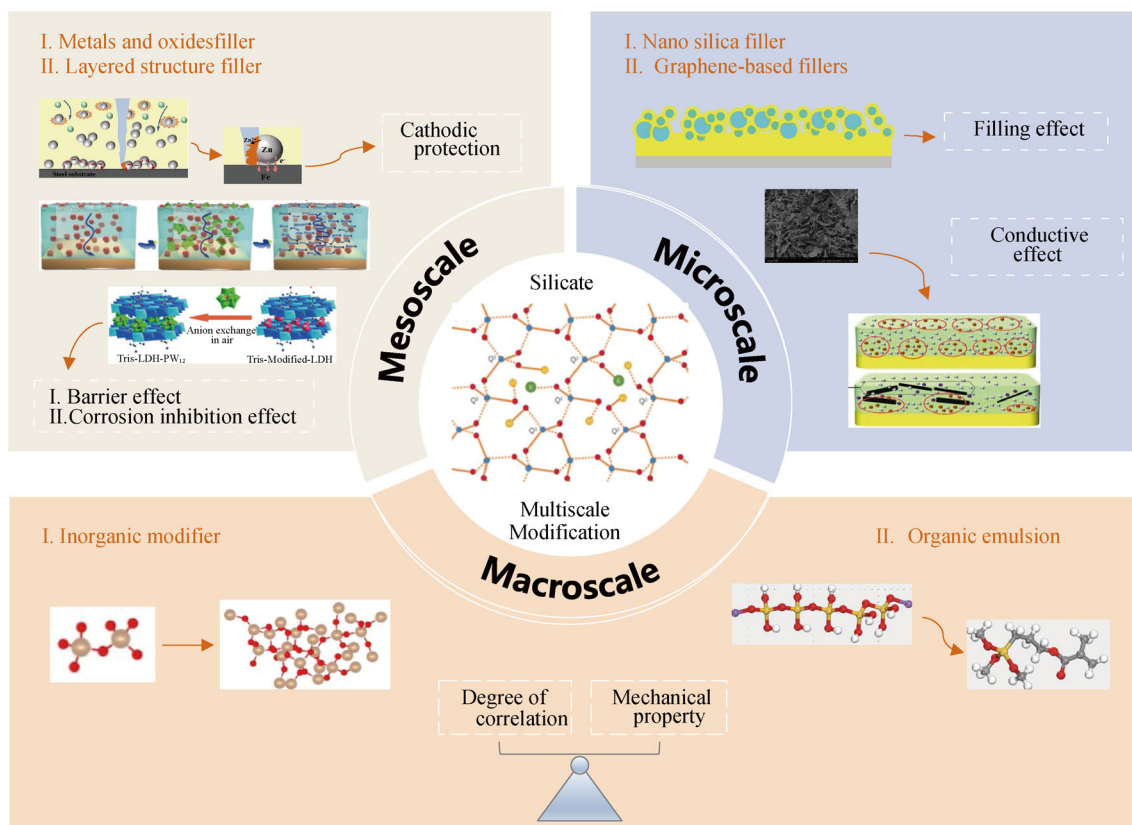


图 8 硅酸盐防腐涂层多尺度改性示意图^[16, 23, 26, 28, 32, 41, 78-79, 81-82, 95]

Fig. 8 Schematic diagram of multi-scale modification of silicate anti-corrosion coating^[16, 23, 26, 28, 32, 41, 78-79, 81-82, 95]

1) 宏观尺度: 改性材料主要包括硅溶胶、 $AlPO_4$ 、CHP 等无机材料, 以及有机硅化合物、有机聚合物等有机材料。硅溶胶通过提高涂层的交联程度, 显著提升涂层的防腐性; 而磷酸化合物则通

过提供 H^+ 促进硅醇基团的聚合, 从而加速涂层的固化和提高耐水性。有机材料通过引入羟基、羧基等官能团参与硅酸盐固化过程, 增加涂层内部交联程度和柔韧性, 并赋予涂层疏水、自清洁等功能。构

建环保型涂料体系以减少有机溶剂使用是未来发展趋势。然而,无机材料在提升涂层性能方面存在局限,而有机改性剂的使用会挥发少量 VOCs,对环境造成影响。因此,研发新型环保型硅酸盐涂料,平衡无机和有机改性剂的使用,是实现涂层性能优化与环境保护双重目标的关键。

2) 介观尺度: 改性材料主要包括“锌”型填料、层状填料及其它金属和金属氧化物等微米级填料。金属以及其氧化物改性填料通过填充、物理屏蔽和电化学保护三重作用,延缓和阻止腐蚀介质渗透到基体表面,从而提高硅酸盐涂层的防腐性能。其与硅酸盐基材发生化学键合,增强涂层的附着力和化学稳定性。层状填料(云母粉、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 LDHs)由于其优异的物理屏蔽作用,能够在涂层中形成“迷宫效应”,延长和曲折腐蚀介质如氯离子和水分子的扩散路径,从而延缓基体的腐蚀反应,提升涂层的防腐性能。目前,硅酸盐防腐涂层的性能较为单一,开发功能化和智能化复合防腐涂层以适应不同环境条件(如超疏水、自清洁、自修复、抗磨损、智能响应等)将是未来重要研究方向。因此,基于介观尺度下填料改性硅酸盐多功能型防腐涂层的研究中,未来可在以下几个方面深入探索:

1) 研究多尺度锌粉在硅酸盐涂层中的应用,旨在结合超细锌粉的高反应活性与传统锌粉的持久保护效果。此外,探索将“锌”型填料与其他功能型材料(如陶瓷颗粒、 TiO_2 等)复合使用,形成多功能的复合涂层;

2) 由于智能微/纳米容器制备工艺复杂且难以实现大规模生产,未来应充分利用新型材料(如二维层状材料)的自身特性,以期推动硅酸盐涂层的功能化和智能化发展。

3) 微观尺度: 改性材料主要包括纳米级填料,如纳米 SiO_2 、纳米石墨烯基填料。纳米 SiO_2 通过参与硅酸盐网络体系的构筑,增加涂层内部的关联程度,提高其粘结强度和防腐性能;而纳米石墨烯基填料因其优异的化学稳定性、导电性以及阻隔性,显著提升了硅酸盐涂层的耐候性和防腐性能。由于纳米材料的成本较高,可能会影响涂层的经济效益。未来研究应聚焦于开发更经济的纳米粒子合成方法,如微波辅助合成、溶剂热法、溶胶-凝胶法等。此外,通过在纳米粒子表面引入特定的功能基团或与其它材料复合,赋予涂层自修复、超疏水、抗菌、阻燃等多重功能将是未来的重要发展方向。

4) 分子/原子尺度: 对于硅酸盐涂层在分子和

原子尺度上改性研究中,现有工作多集中于宏观/微观尺度的研究,缺乏对其分子或原子级机制的深入探讨,导致涂层机制研究不够充分。未来的研究可聚焦于以下方面:

开展基于人工智能(AI)的分子设计、筛选和预测,利用已有数据预测不同化学组成和结构对涂层性能的影响,从而高效筛选最优材料组合,解决试验量大、周期长的问题;同时,借助生成对抗网络(GAN)和变分自编码器(VAE)等机器学习技术,设计新型功能基团和填料,优化涂层的化学性能和物理特性;结合分子动力学与密度泛函理论(DFT)计算等手段,提升模拟效率,并深入理解涂层在不同条件下的稳定性和反应机制。此外,建立硅酸盐涂层材料数据库,并结合 AI 进行数据挖掘,揭示关键结构与性能之间的关系,推动新材料的高质量发展。

参考文献:

- [1] EJENSTAM L, OVASKAINEN L, RODRIGUEZ-MEIZOSO I, et al. The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection: The AKD example[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 412: 56–64.
- [2] USMAN B J, GASEM Z M, UMOREN S A, et al. Eco-friendly 2-Thiobarbituric acid as a corrosion inhibitor for API 5L X60 steel in simulated sweet oilfield environment: Electrochemical and surface analysis studies[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 830.
- [3] FAN W H, WANG H Y, WANG C J, et al. Epoxy coating capable of providing multi-component passive film for long-term anti-corrosion of steel[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 521: 146417.
- [4] RATNAM D, BHAUMIK S K. Functionalized borosilicate-silica-epoxy nanocomposite superhydrophobic coating for corrosion inhibition under harsh environment[J]. *Prog Org Coat*, 2024, 188: 108264.
- [5] SYED J A, TANG S C, MENG X K. Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 4403.
- [6] XIA Y, ZHAO T C, ZHU X H, et al. Inorganic-organic competitive coating strategy derived uniform hollow gradient-structured ferroferric oxide-carbon nanospheres for ultra-fast and long-term lithium-ion battery[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 2973.
- [7] SHAHZADI P, GILANI S R, RANA B B, et al. Transparent, self-cleaning, scratch resistance and environment friendly coatings for glass substrate and their potential applications in outdoor and automobile industry[J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 20743.
- [8] LIU B Y, WU J W, XUE C H, et al. Bioinspired superhydrophobic all-In-one coating for adaptive thermoregulation[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(31): e2400745.
- [9] JUNG D, BHATTACHARYYA D. Combined effect of silicate coating and phosphate loading on the performance improvement of a keratinous fiber-based flame retardant[J]. *Chem Eng J*, 2021, 424: 130484.
- [10] LI F J, CHEN M H, WANG Q C, et al. Effect of Al_2O_3 content on microstructure and oxidation behavior of silicate enamel coatings on a Ni-based superalloy at 1000 °C[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(17): 25445–25457.

- [11] 赵旭, 张占平, 张景涛, 等. 环境友好型船体防腐防污涂料 的研究及其发展趋势[J]. 上海涂料, 2017, 55(3): 24–28.
ZHAO Xu, ZHANG Zhanping, ZHANG Jingtao, et al. Shanghai Coat, 2017, 55(3): 24–28.
- [12] CHEN C, FANG L T, ZHANG R Y, et al. Zinc-rich inorganic silicate anticorrosive coating incorporating muscovite for steel bars in sand-based autoclaved aerated concrete[J]. J Build Eng, 2024, 82: 108316.
- [13] YUAN H, WANG Y S, LIU Z Y, et al. A study on the properties and working mechanism of a waterborne polyurethane-modified silicate-based coating[J]. RSC Adv, 2019, 9(46): 26817–26824.
- [14] ZHAO X, QI Y H, ZHANG Z P, et al. The influence of glass flake and micaceous iron oxide on electrochemical corrosion performance of waterborne silicate coatings in 3.5% NaCl solution[J]. Coatings, 2019, 9(12): 833.
- [15] HUSSAIN R R, ALHOZAIMY A, AL-NEGHEIMISH A, et al. Synergistic protection of borate and silicate salts composite for controlling the chloride-induced pitting and uniform corrosion of steel reinforcement bars embedded in mortars[J]. Sci Rep, 2024, 14(1): 7069.
- [16] DU Y, CHEN Z, LU Y L, et al. Ultrahigh impedance of potassium silicate coatings hardened by calcium hydrogen phosphate[J]. Ceram Int, 2023, 49(23): 37946–37956.
- [17] CHENG L H, WANG Y M, SHENG C H, et al. Corrosion protection supplied by styrene butadiene latex modified zinc-rich primer[J]. J Appl Polym Sci, 2020, 137(31): 48918.
- [18] CHENG L H, LOU F P, GUO W H. Corrosion protection of the potassium silicate conversion coating[J]. Vacuum, 2020, 176: 109325.
- [19] DENG L, MIYATANI K, SUEHARA M, et al. Ion-exchange mechanisms and interfacial reaction kinetics during aqueous corrosion of sodium silicate glasses[J]. NPJ Mater Degrad, 2021, 5: 15.
- [20] ATAXCA C G, MARTINEZ D, GALICIA AGUILAR G, et al. Electrochemical evaluation of three zinc-rich paints on carbon steel substrates exposed to 3.5% NaCl[J]. ECS Trans, 2021, 101(1): 343–350.
- [21] WANG J T, QI Y H, ZHAO X, et al. Electrochemical investigation of corrosion behavior of epoxy modified silicate zinc-rich coatings in 3.5% NaCl solution[J]. Coatings, 2020, 10(5): 444.
- [22] LI C Y, WANG P, ZHANG D. A robust and anti-UV layered textured superhydrophobic surface based on water-glass interface enhancement[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2021, 624: 126835.
- [23] FENG J H, XIN J B, FENG Q G, et al. Facile fabrication of a low-cost, room-temperature curable superhydrophobic coating with excellent stability[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2023, 668: 131477.
- [24] LIU F, XIAO Q F, WU H B, et al. Fabrication of hybrid silicate coatings by a simple vapor deposition method for lithium metal anodes[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(6): 1701744.
- [25] MIKHAILOV M M, YURYEV S A, LAPIN A N, et al. Reflective thermal control coating for spacecraft based on ZnO pigment and Li_2SiO_3 silicate modified by SiO_2 nanoparticles[J]. Ceram Int, 2023, 49(12): 20817–20821.
- [26] ZHAO X, QI Y H, ZHANG Z P, et al. Effect of regularly arranged reduced graphene oxide on the anti-corrosion performance of waterborne silicate zinc-rich coatings[J]. Corros Eng Sci Technol, 2023, 58(1): 61–72.
- [27] HOANG N, KHOA T A, NHUNG L T, et al. Corrosion protection of carbon steel using a combination of Zr conversion coating and subsequent zinc-rich silicate coating with a flake ZnAl alloy[J]. Arab J Chem, 2022, 15(6): 103815.
- [28] BAHRI H, DANAEE I, RASHED G R. The effect of curing time and curing temperature on the corrosion behavior of nanosilica modified potassium silicate coatings on AA2024[J]. Surf Coat Technol, 2014, 254: 305–312.
- [29] YUAN M R, LU J T, KONG G. Effect of SiO_2 : Na_2O molar ratio of sodium silicate on the corrosion resistance of silicate conversion coatings[J]. Surf Coat Technol, 2010, 204(8): 1229–1235.
- [30] GOODARZI I, FARZAM M, SHISHESAZ M, et al. Effect of molar ratio and resin modification on the protection properties of zinc-rich alkali silicate primer[J]. Iran J Oil Gas Sci Technol, 2014, 3: 41–53.
- [31] CHENG L H, LUO Y, MA S H, et al. Corrosion resistance of inorganic zinc-rich coating reinforced by Ni-coated coal fly ash[J]. J Alloys Compd, 2019, 786: 791–797.
- [32] RIM G, MARCHESE A K, STALLWORTH P, et al. ^{29}Si solid state MAS NMR study on leaching behaviors and chemical stability of different Mg-silicate structures for CO_2 sequestration[J]. Chem Eng J, 2020, 396: 125204.
- [33] YUAN M R, LU J T, KONG G, et al. Effect of silicate anion distribution in sodium silicate solution on silicate conversion coatings of hot-dip galvanized steels[J]. Surf Coat Technol, 2011, 205(19): 4466–4470.
- [34] PARASHAR G, BAJPAYEE M, KAMANI P. Water-borne non-toxic high-performance inorganic silicate coatings[J]. Surf Coat Int Part B Coat Trans, 2003, 86(3): 209–216.
- [35] MASOUDI ALAVI A, BREITZKE H, HEMBERGER Y, et al. Insights into the mechanism of the chemically initiated setting of potassium silicate solutions with aluminum metaphosphates. Correlation of the structural and macroscopic parameters on the performance of the binding properties[J]. Constr Build Mater, 2021, 277: 122260.
- [36] DU Y, CHEN Z, LU Y L, et al. Water vapor effects on the oxidation resistance of modified potassium silicate coating at high temperature[J]. J Mater Sci Technol, 2024, 176: 25–35.
- [37] LI M H, HONG Y X, YU H, et al. A novel high solar reflective coating based on potassium silicate for track slab in high-speed railway[J]. Constr Build Mater, 2019, 225: 900–908.
- [38] 谢炎坤, 刘伟区, 王政芳. 有机-无机杂化对无机富锌涂料性能的影响[J]. 精细化工, 2018, 35(4): 710–715.
XIE Yankun, LIU Wei-qu, WANG Zhengfang. Fine Chem, 2018, 35(4): 710–715.
- [39] 巫华婷, 徐意, 丁新更, 等. 硅酸锂/钠-硅丙乳液复合防护涂层的设计与性能分析[J]. 新型建筑材料, 2016, 43(9): 62–65.
WU Huating, XU Yi, DING Xingeng, et al. N Build Mater, 2016, 43(9): 62–65.
- [40] JIANG L, MA Z H, GU Z J, et al. Impregnate carbonation: CO_2 -guided *in situ* growth of robust superhydrophobic structures on concrete surfaces[J]. Adv Mater, 2024, 36(40): e2405492.
- [41] 战兴晓, 李保山, 刘建军, 等. 水性硅丙乳液对硅酸盐富锌涂层防腐性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(12): 29–38.
ZHAN Xingxiao, LI Baoshan, LIU Jianjun, et al. Corros Prot, 2021, 42(12): 29–38.
- [42] 罗坤明, 邵宇, 陈凡, 等. 建筑与景观设计用功能性复合硅酸盐无机涂料的应用研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(12): 66–70.
LUO Kunming, SHAO Yu, CHEN Fan, et al. Mater Rep, 2022, 36(12): 66–70.
- [43] 李庆鹏, 刘利冉, 张亮, 等. 水性锌基涂镀涂层的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2023, 37(11): 241–246.

- LI Qingpeng, LIU Liran, ZHANG Liang, et al. *Mater Rep*, 2023, 37(11): 241–246.
- [44] GAO H J, XIONG Y Q, ZHANG K F, et al. Molecular dynamics simulation of interface properties between water-based inorganic zinc silicate coating modified by organosilicone and iron substrate[J]. *J Renew Mater*, 2023, 11(4): 1715–1729.
- [45] 冯靖航. 高耐久硅酸锂基 TiO_2 超疏水涂层的制备及其可见光催化性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2023.
- FENG Jinghang. Preparation of highly durable lithium silicate-based TiO_2 superhydrophobic coating and its visible light photocatalytic properties study[D]. Nanning: Guangxi University, 2023.
- [46] GOODARZI I M, FARZAM M, SHISHESAZ M R, et al. Eco-friendly, acrylic resin-modified potassium silicate as water-based vehicle for anticorrosive zinc-rich primers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(12): 40370.
- [47] 李文政, 王丹, 常钧. 不同乳液对聚合物水玻璃基防水涂料力学性能作用机理[J]. *大连理工大学学报*, 2020, 60(3): 276–284.
- LI Wenzheng, WANG Dan, CHANG Jun. *J Dalian Univ Technol*, 2020, 60(3): 276–284.
- [48] 左迎峰, 吴义强, 刘晓梅, 等. PVA 交联处理对硅酸钠胶黏剂性能的影响[J]. *中南林业科技大学学报*, 2015, 35(8): 98–101.
- ZUO Yingfeng, WU Yiqiang, LIU Xiaomei, et al. *J Cent South Univ For Technol*, 2015, 35(8): 98–101.
- [49] 孔凡厚, 张宇, 吴井龙, 等. 新型环保聚脲硅酸盐防腐涂层设计及性能表征[J]. *现代涂料与涂装*, 2018, 21(5): 13–15.
- KONG Fanhou, ZHANG Yu, WU Jinglong, et al. *Mod Paint Finish*, 2018, 21(5): 13–15.
- [50] GAO J, LI C, LV Z, et al. Correlation between the surface aging of acrylic polyurethane coatings and environmental factors[J]. *Prog Org Coat*, 2019, 132: 362–369.
- [51] ZUBIELEWICZ M, LANGER E W, KRÓLIKOWSKA A, et al. Concepts of steel protection by coatings with a reduced content of zinc pigments[J]. *Prog Org Coat*, 2021, 161: 106471.
- [52] CUBIDES Y, CASTANEDA H. Corrosion protection mechanisms of carbon nanotube and zinc-rich epoxy primers on carbon steel in simulated concrete pore solutions in the presence of chloride ions[J]. *Corros Sci*, 2016, 109: 145–161.
- [53] 沈春华, 董晓蓉. 水性无机富锌涂料的研制[J]. *上海涂料*, 2019, 57(4): 10–13.
- SHEN Chunhua, DONG Xiaorong. *Shanghai Coat*, 2019, 57(4): 10–13.
- [54] QI C P, WEINELL C E, DAM-JOHANSEN K, et al. Assessment of anticorrosion performance of zinc-rich epoxy coatings added with zinc fibers for corrosion protection of steel[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(2): 1912–1922.
- [55] QI C P, DAM-JOHANSEN K, WEINELL C E, et al. Synthesis of micro-structured zinc particles by thermal evaporation and their application in zinc containing coatings for steel corrosion protection[J]. *Prog Org Coat*, 2024, 187: 108143.
- [56] ZHANG J J, LUO L S, ZHU Q J, et al. The unique flake ZnAl alloy and OIT anti-corrosion and anti-mildew waterborne epoxy coatings[J]. *Inorg Chem Commun*, 2023, 156: 111120.
- [57] KALEDOVÁ A. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2003, 46(4): 324–332.
- [58] MÜLLER B, LANGENBUCHER J. Complete corrosion inhibition of lamellar zinc pigment in aqueous alkaline media[J]. *Corros Sci*, 2003, 45(2): 395–401.
- [59] LIU L, CHEN L, WANG Z Q, et al. Preparation and properties of water-borne inorganic zinc-rich coating in hydraulic engineering metal structures[J]. *Appl Mech Mater*, 2013, 423–426: 861–865.
- [60] 陈春欣. 无机硅酸盐富锌涂层的改性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- CHEN Chunqin. Study on the modification of inorganic silicate zinc-rich coating[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [61] 战兴晓. 带锈涂装无机富锌涂料的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- ZHAN Xingxiao. Preparation and Properties of inorganic zinc-rich coatings with rust coating [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [62] BOTLHOKO O J, LETWABA L, BANDYOPADHYAY J, et al. UV-protection, tribology, and mechanical properties of ZnO-containing polyamide composites[J]. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137(9): 48418.
- [63] MOEZZI A, MCDONAGH A M, CORTIE M B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications[J]. *Chem Eng J*, 2012, 185–186: 1–22.
- [64] AUNG M M, LI W J, LIM H N. Improvement of anticorrosion coating properties in bio-based polymer epoxy acrylate incorporated with nano zinc oxide particles[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(5): 1753–1763.
- [65] 单庆婷, 许荣盛, 章苗苗, 等. 硅酸锌-硅酸钾水性防腐涂料的制备与性能表征[J]. *材料保护*, 2023, 56(8): 124–132.
- SHAN Qingting, XU Rongsheng, ZHANG Miaomiao, et al. *Mater Prot*, 2023, 56(8): 124–132.
- [66] XU R S, HE T S, YANG R H, et al. Application zinc silicate-potassium silicate coating for anticorrosion of steel bar in autoclaved aerated concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 237: 117521.
- [67] ZHANG J J, ZHU Q J, WANG Z Y, et al. Flake-like ZnAl alloy powder modified waterborne epoxy coatings with enhanced corrosion resistance[J]. *Prog Org Coat*, 2023, 175: 107367.
- [68] EFFENDY N, SIDEK H A A, KAMARI H M, et al. Synthesis and green luminescence of low cost Er_2O_3 doped zinc silicate glass-ceramics as laser materials[J]. *Optik*, 2019, 184: 480–484.
- [69] UDOH I I, SHI H W, DANIEL E F, et al. Active anticorrosion and self-healing coatings: A review with focus on multi-action smart coating strategies[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 116: 224–237.
- [70] LI J J, LIAN L J, CHEN S M, et al. Enhancing cathodic protection and barrier properties of zinc-rich epoxy coatings with mesoporous Ti_4O_7 additive[J]. *Prog Org Coat*, 2024, 187: 108163.
- [71] HAN Y K, YANG K, JING P X, et al. Mechanical and tribological properties of NiAl/muscovite composites[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 741: 765–774.
- [72] ZHAO Z N, LI Y, LEI W, et al. Modified graphene/muscovite nanocomposite as a lubricant additive: Tribological performance and mechanism[J]. *Lubricants*, 2022, 10(8): 190.
- [73] JIANG A, DI Y L, CHEN S H, et al. Photocathodic protection of 304 stainless steel by coating muscovite/ TiO_2 heterostructure[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 240: 106974.
- [74] LI F Y, ZOU J P, ZHAN W Y, et al. The influence of sodium silicate water glass content on the structure and properties of silicate thermal insulation coating[J]. *Mater Lett*, 2024, 363: 136301.
- [75] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of $\text{Ti}_3\text{AlC}_2[\text{M}]/\text{MXenes}$. New York: Jenny Stanford Publishing, 2023: 15–29.
- [76] ZHANG F Y, LIU W Q, WANG S, et al. Surface functionalization of

- Ti₃C₂T_x and its application in aqueous polymer nanocomposites for reinforcing corrosion protection[J]. *Compos Part B Eng*, 2021, 217: 108900.
- [77] ZHAO H R, DING J H, ZHOU M, et al. Air-stable titanium carbide MXene nanosheets for corrosion protection[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4(3): 3075–3086.
- [78] GUAN H J, LU X L, YAO Q Y, et al. Microstructure and tribological behavior of Ti₃C₂T_x MXene reinforced chemically bonded silicate ceramic coatings[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(2): 1926–1935.
- [79] GUAN H J, LV F, LI D S, et al. Anti-corrosion property of multilayer Ti₃C₂T_x reinforced chemically bonded silicate ceramic coatings in salt, alkaline and acid environments[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 38961–38972.
- [80] ZHOU S X, LI W J, LI J X, et al. Impact of inhibitor loaded with pigments content on properties of inorganic zinc rich coatings[J]. *Heliyon*, 2024, 10(2): e24739.
- [81] ZHANG M L, WANG H, NIE T, et al. Enhancement of barrier and anti-corrosive performance of zinc-rich epoxy coatings using nano-silica/graphene oxide hybrid[J]. *Corros Rev*, 2020, 38(6): 497–513.
- [82] TABISH M, YASIN G, ANJUM M J, et al. Reviewing the current status of layered double hydroxide-based smart nanocontainers for corrosion inhibiting applications[J]. *J Mater Res Technol*, 2021, 10: 390–421.
- [83] XU R S, HE T S. Corrosion of self-curing waterborne zinc oxide-potassium silicate coating modified with aluminium powder[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 811: 152008.
- [84] CHEN C, PENG F F, ZHANG R Y, et al. Enhancement of interfacial corrosion resistance between aluminum powder-modified zinc silicate-potassium silicate coating and steel bars for sand-based autoclaved aerated concrete[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2024, 698: 134533.
- [85] KAKAEI M N, DANAEE I, ZAAREI D. Investigation of corrosion protection afforded by inorganic anticorrosive coatings comprising micaceous iron oxide and zinc dust[J]. *Corros Eng Sci Technol*, 2013, 48(3): 194–198.
- [86] ZHAO X, QI Y H, ZHANG Z P, et al. Electrochemical impedance spectroscopy investigation on the corrosive behaviour of waterborne silicate micaceous iron oxide coatings in seawater[J]. *Coatings*, 2019, 9(7): 415.
- [87] LI Z J, SUN Z Z, DUAN Z Q, et al. Super-hydrophobic silver-doped TiO₂ @ polycarbonate coatings created on various material substrates with visible-light photocatalysis for self-cleaning contaminant degradation[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 42932.
- [88] KRISHNAN P, ZHANG M H, YU L Y, et al. Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂-containing silicate coating and mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 44: 309–316.
- [89] DU Y, CHEN Z, LU Y L, et al. Protection behavior of Ti-SiO₂ modified potassium silicate coating on K447a alloy at 1000°C[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(23): 49552–49567.
- [90] DU Y, CHEN Z, LU Y L, et al. Differences among SiO₂, TiO₂, and Ti in the anti-foaming mechanism of chemically bonded silicate coatings[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(12): 21926–21936.
- [91] HUANG S Y, KONG G, YANG B, et al. Effects of graphene on the corrosion evolution of zinc particles in waterborne epoxy zinc-containing coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2020, 140: 105531.
- [92] WANG X, LIANG X, WANG B, et al. Corrosion resistance of graphene/basalt flake modified waterborne epoxy zinc-rich primer[J]. *Pigment Resin Technol*, 2024, 53(6): 786–796.
- [93] 赵书华, 陈宏, 王树立, 等. 石墨烯对硅酸盐富锌防腐涂层性能的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2018, 39(12): 930–935.
- ZHAO Shuhua, CHEN Hong, WANG Shuli, et al. *Corros Prot*, 2018, 39(12): 930–935.
- [94] CHENG L H, LIU C L, HAN D J, et al. Effect of graphene on corrosion resistance of waterborne inorganic zinc-rich coatings[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 774: 255–264.
- [95] LIU Q B, GUO F Y, HUANG Z M, et al. Improvement of corrosion resistance of waterborne potassium silicate zinc-rich coating by addition of Nano-ZnO/graphene[J]. *Chem Pap*, 2024, 78(14): 7933–7942.
- [96] 张圣楠, 吕庆博, 冯淑珍, 等. 石墨烯/聚苯胺水性硅酸钾富锌防腐涂层的制备及性能研究[J]. *涂料工业*, 2023, 2(53): 4312.
- ZHANG Shengnan, LV Qinbo, FENG Shuzhen, et al. *Coat Ind*, 2023, 2(53): 4312.

Research Progress on Multi-Scale Modification of Silicate Anti-Corrosion Coatings

LI Weihua^{1,2,3}, LI Shuting¹, FU Bo⁴, WANG Xiaojun⁴, ZHAO Li⁴, ZHENG Haibing^{2,3}

(1. School of Civil Engineering and Communication, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China; 2. Henan Academy of Sciences Institute of Chemistry, Zhengzhou 450046, China; 3. Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046, China; 4. Shandong Longquan Pipe Industry Co., Ltd, Zibo 255200, Shandong, China)

Extended Abstract

Inorganic silicate coatings, as a type of inorganic paint, exhibit the superior long-term anti-corrosion performance, heat resistance, and weather resistance. Compared to the conventional organic coatings, inorganic silicate coatings are more environmentally friendly, aligning with the development of eco-friendly coatings. However, pure inorganic silicate coatings face some issues such as high brittleness, susceptibility to cracking, and poor water resistance, thus restricting their practical application. Extensive research has been conducted on the modification of these coatings to enhance the mechanical properties and anti-corrosion performance of inorganic silicate coatings. It is essential to review the current research on the modification of inorganic silicate coatings to accelerate progress in both research and practical applications in engineering. This review represents the modification of inorganic silicate coatings with various materials affecting the overall performance of the coatings in varying degrees. Based on a spatial multi-scale approach, the relevant modifying materials are categorized into three scales, *i.e.*, macro-scale, meso-scale, and micro-scale.

In the macro-scale, the modifying materials include inorganic substances such as silica sol, aluminum phosphate (AlPO_4), and calcium hydrogen phosphate (CHP), while organic materials consist of organo-silicon emulsions, silane coupling agents, acrylic resins, and epoxy resins. Silica sol significantly enhances the corrosion resistance of coatings *via* increasing their degree of crosslinking. Phosphate compounds promote the polymerization of silanol groups by providing H^+ ions, thereby accelerating the curing of the coatings and improving their water resistance. Organic modifiers increase the internal crosslinking density and flexibility of the coatings, while also imparting hydrophobic and self-cleaning properties, by introducing functional groups such as hydroxyl and carboxyl groups into the silicate curing process.

In the meso-scale, the modifications primarily utilize micron-sized fillers, *i.e.*, zinc-type fillers, layered structure fillers, and other metallic and metal oxide fillers. Zinc-type fillers encompass zinc powder, zinc oxide, and zinc silicate. Layered structure fillers include mica powder, two-dimensional transition metal carbides ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), and layered double hydroxides (LDHs), and other metallic and metal oxide fillers comprise aluminum powder, zinc-aluminum alloy powder, mica iron oxide, titanium (Ti), and titanium oxide (TiO_2). Metal and metal oxide modified fillers enhance the anti-corrosion performance of inorganic silicate coatings through a threefold mechanism of filling, physical shielding, and electrochemical protection, which delays and prevents the penetration of corrosive media into the substrate surface. In addition, these fillers can also chemically bond with silicate matrix, thereby enhancing the adhesion and chemical stability of the coating. Layered fillers, such as mica powder, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, and layered double hydroxides (LDHs), provide the superior physical shielding and create a "maze effect" within the coating, which extends and convolutes the diffusion pathways of corrosive media like chloride ions and water molecules. This ultimately slows down the corrosion reactions of the substrate and improves the anti-corrosion performance of the coating.

In the micro-scale, the materials for the modification are mainly nano-scale fillers, such as nano-silica (SiO_2) and graphene-based nano-scale fillers. This review discusses the impact of modification materials in different scales on the performance of inorganic silicate coatings and elucidates their modification mechanisms. This review addresses the existing shortcomings of modification materials in various scales in current research and outlines the future development trends. Nano- SiO_2 enhances the bonding strength and anti-corrosion performance of inorganic silicate coatings *via* participating in the construction of the silicate network, thereby increasing the internal connectivity of the coating. Meanwhile, nano graphene-based fillers can improve the weather resistance and anti-corrosion performance of the inorganic silicate coatings due to their exceptional chemical stability, conductivity, and barrier properties.

Summary and Prospects In the macro-scale modification, constructing an environmentally friendly coating system to reduce the use of organic solvents is a future development direction. However, inorganic modifiers have some limitations in enhancing the coating performance. The use of organic modifiers can lead to the emission of volatile organic compounds (VOCs), which negatively impacts the environment. It is thus important for the dual goals of optimizing coating performance and environmental protection to develop eco-friendly inorganic silicate coatings that balance the use of inorganic and organic modifiers. The performance of the prepared inorganic silicate anti-corrosion coatings is relatively singular. A future research can explore multifunctional composite anti-corrosion coatings that can be used under various environmental conditions, such as super-hydrophobicity, self-cleaning, self-healing, oxidation resistance, and wear resistance. In the micro-scale, the modification of inorganic silicate coatings with nanoparticles may reduce economic viability due to the high cost of nano-materials. A future research should focus on the development of more cost-effective methods for synthesizing nanoparticles, such as microwave-assisted synthesis, solvothermal methods, and sol-gel techniques. In addition, introducing specific functional groups on the surface of nanoparticles or combining them with other materials to impart the coatings with multifunctional properties like self-healing, super-hydrophobicity, antibacterial activity, and flame retardancy can be an important development direction. In the molecular/atomic scale, studies on the modification of inorganic silicate coatings primarily focus on experimental approaches, failing to delve into the molecular or atomic mechanisms. This results in an incomplete understanding of the coatings performance. A future research should focus on molecular design and optimization, as well as molecular dynamics simulations, to clarify the modification mechanisms for inorganic silicate coatings.

Keywords anti-corrosion coatings; silicate coatings; coating modification; multi-scale